

V

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-330611

(43)Date of publication of application : 13.12.1996

(51)Int.Cl.

H01L 31/04
// H01L 21/322

(21)Application number : 08-013891

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 30.01.1996

(72)Inventor : HISAMATSU TADASHI

(30)Priority

Priority number : 07 72880

Priority date : 30.03.1995

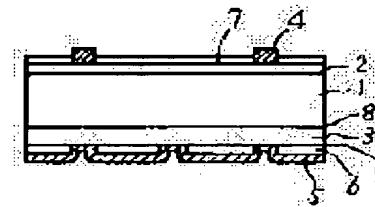
Priority country : JP

(54) SI SOLAR CELL AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a Si solar cell having improved radiation resistance for space use.

CONSTITUTION: A solar cell has a p-type Si substrate 1, an n-type diffused layer formed on a first main face of the substrate 1, and a high doping concn. p+-layer 3a formed on a second main face of the substrate 1 by implanting ions of a group III element having a larger atomic radius than that of Si atom. The group III element is preferably Al.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8-330611

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 12 月 13 日

(51) Int. Cl. 6

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

H01L 31/04

H01L 31/04

A

// H01L 21/322

21/322

J

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平 8-13891

(71) 出願人 000005049

(22) 出願日 平成 8 年 (1996) 1 月 30 日

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町 22 番 22 号

(31) 優先権主張番号 特願平 7-72880

(72) 発明者 久松 正

(32) 優先日 平 7 (1995) 3 月 30 日

大阪府大阪市阿倍野区長池町 22 番 22 号

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

シャープ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 深見 久郎

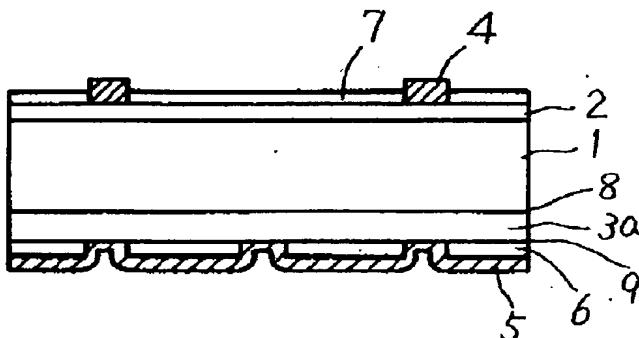
(54) 【発明の名称】シリコン太陽電池セルとその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐放射線性が改善された宇宙用 Si 太陽電池セルを提供する。

【解決手段】 p 型シリコン基板 (1) と、その基板の第 1 主面側に形成された n 型拡散層 (2) と、基板

(1) の第 2 主面側で Si 原子より大きな原子半径を有する I I I 族元素のイオン注入によって形成された高ドーピング濃度の p' 層 (3 a) とを含むことを特徴としている。 I I I 族元素として、Al を用いることが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 p型シリコン基板と、

前記p型基板内においてその第1の主面側に形成されたn型拡散層と、

前記p型基板内においてその第2の主面側でA1のイオン注入によって形成された高ドーピング濃度のp'層とを含むことを特徴とするシリコン太陽電池セル。

【請求項2】 p型シリコン基板と、

前記p型基板内においてその第1の主面側に形成されたn型拡散層と、

Si原子より原子半径が大きなIII族元素のイオン注入によって前記p型基板内の第2の主面側で少なくとも部分的に形成された高ドーピング濃度のp'層と、

前記第2主面上に形成されていて開口部を含む酸化膜と、

前記酸化膜上に形成されていて前記開口部を介して前記p'層と電気的に接続されている電極とを含むことを特徴とするシリコン太陽電池セル。

【請求項3】 前記高ドーピング濃度のp'層は前記第2主面の全域に形成されていることを特徴とする請求項1または2に記載のシリコン太陽電池セル。

【請求項4】 前記III族元素はA1であることを特徴とする請求項2に記載のシリコン太陽電池セル。

【請求項5】 p型シリコン基板内においてその第1の主面側にn型拡散層を形成し、

前記p型基板の第2の主面を覆うように酸化膜を形成し、

Si原子より大きな原子半径を有するIII族元素を前記酸化膜を介してイオン注入することによって、前記p型基板内において前記第2主面側に高ドーピング濃度のp'層を形成し、

前記酸化膜に開口を形成し、

前記開口を介して前記p'層と電気的に接続された電極を形成する工程を含むことを特徴とするシリコン太陽電池セルの製造方法。

【請求項6】 前記III族元素はA1であることを特徴とする請求項5に記載のシリコン太陽電池セルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は太陽電池セルに関し、特に、放射線や紫外線の照射強度の強い宇宙空間で使用される人工衛星の電源として好ましく使用され得る宇宙用シリコン太陽電池セルに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 現在、人工衛星の電源として使用される宇宙用太陽電池の最も一般的なものは、単結晶シリコン(Si)を母材として用いたSi太陽電池セルである。

近年、人工衛星の大型化、多機能化、および長寿命化の傾向に伴って、宇宙用Si太陽電池セルに対しても高出力化および耐放射線性の改善の要請が高まりつつある。ここで、最近の宇宙用Si太陽電池セルにおいて用いられている高出力化および耐放射線性の改善のための手段について説明する。

【0003】 図8は、現在実用化されているBSFR(Back Surface Field and Reflector)型太陽電池セルの基本構造を概略的な断面図で示している。図8の太陽電池セルにおいては、p型Si基板1の受光面側である前面にn型拡散層2が熱拡散によって形成され、その基板1の背面にp'型層(BSF層)3が同様に熱拡散によって形成されている。さらに、n型拡散層2上には前面電極4が形成され、p'型層3上には背面電極5が形成されている。図8におけるp'型層3はキャリアの収集効率を向上させるように作用し、太陽電池セルの出力を高めるように働く。図8において示されていないが、p'型層3と背面電極5との間に赤外光を反射させるための背面反射層、前面上に入射光を効率よく受光するための反射防止膜を設け、さらに、実際の使用に際してはカバーガラスが貼付けられる。

【0004】 図9は、図8の太陽電池セルの出力をさらに高めるために開発された太陽電池セルを示している。図9の太陽電池セルにおいて、図8のセルの部分と対応する部分には同一の参照番号が付されている。すなわち、図9の太陽電池セルの基本的構造は図8のものに類似しているが、図9の太陽電池セルにおいては基板1の背面側と前面側のそれぞれに背面酸化膜6と前面酸化膜7が設けられている。背面酸化膜6はパッシベーション膜として働き、光吸収によってp型基板1内で発生した少数キャリア(電子)がセルの背面において多数キャリア(正孔)と再結合することを防止する作用を生じる。同様に、前面酸化膜7は基板1の前面側におけるパッシベーション膜として働き、光吸収によってn型拡散層2内で発生した少数キャリア(正孔)がセル前面において多数キャリア(電子)と再結合することを防止する。すなわち、図9の太陽電池セルにおいては、光吸収によって発生したキャリアの再結合を防止することによって、図8のセルに比べてさらに高い出力を得ることができると。

【0005】 図10は、高効率化を図るために開発されたさらに他の太陽電池セルの構造を示している。図10の太陽電池セルは図9のものに類似しているが、図10の太陽電池セルにおいては、p'層3は基板1が背面酸化膜6の開口を介して背面電極5と接触する領域の近傍のみに形成されている。

【0006】
【表1】

| セル | 初期出力特性 | | | | | 電子線照射後の出力特性 | | | | | α_s |
|-----|---------|---------|-------|----------|------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|------------|------------|
| | Voc(mV) | Isc(mA) | F.F. | Pmax(mW) | Pmax · Top | Voc(mV) | Isc(mA) | F.F. | Pmax(mW) | Pmax · Top | |
| (a) | 605.0 | 166.0 | 0.792 | 79.5 | 76.6 | 507.0 (88.8%) | 139.8 (84.2%) | 0.780 (98.5%) | 55.3 (68.5%) | 52.4 | 0.76 |
| (b) | 661.0 | 176.5 | 0.751 | 87.7 | 86.7 | 516.4 (78.0%) | 152.4 (86.1%) | 0.756 (99.7%) | 59.5 (67.0%) | 57.6 | 0.72 |
| (c) | 621.7 | 173.7 | 0.763 | 82.4 | 75.1 | 514.5 (82.4%) | 152.5 (88.2%) | 0.772 (100%) | 60.6 (73.8%) | 54.6 | 0.87 |
| (d) | 645.4 | 176.2 | 0.770 | 87.6 | 86.1 | 544.1 (84.9%) | 157.5 (89.4%) | 0.770 (100%) | 66.0 (75.3%) | 63.1 | 0.74 |

【0007】表1中の太陽電池セル(a)と(b)は、それぞれ図8と図10の太陽電池セルに対応する初期出力特性と1MeVのエネルギーの電子を $1 \times 10^{15} e^-/cm^2$ 照射した後の出力特性とを示している。すなわち、図10の太陽電池セル(b)は、図8のセル(a)に比較して、電子線照射の前後の双方において開放電圧Vocおよび短絡電流Iscが高く、曲線因子F.F.が若干低いにもかかわらず、初期特性の最大出力Pmaxが約10%向上していることがわかる。

【0008】なお、表1における出力特性はAM0(大気圏外の太陽光)に相当する光を用いて測定され、また、動作温度T₀における最大出力を表わすPmax · T₀(mW)以外は28℃の温度の下で測定された。さらに、電子線照射後の出力特性においてかっこ書で表わされた%の数値は電子線照射前の出力特性に対する保存率を表わし、符号 α_s は太陽光吸収率を表わしている。

【0009】次に、宇宙用Si太陽電池セルの耐放射線性について説明する。宇宙用太陽電池セルは、一般に、宇宙環境において高エネルギーを有する高密度の電子線、陽子線、中性子線、 α 粒子線、X線、紫外線等の照射を受け、太陽電池セルの半導体基板結晶中に空格子点、空格子点と格子間不純物原子が結合した複合中心、およびこれらの欠陥のクラスター等が形成される。これらの照射欠陥は、電気的にはキャリアの再結合中心として働き、少数キャリアのライムタイムや拡散距離を短くし、太陽電池セルの性能を劣化させるように作用する。このような照射欠陥による作用を抑制するために、宇宙用Si太陽電池セルには、従来から以下のような対策(A1)～(A3)が施されている。

【0010】(A1) 太陽電池セルがn-on-p型にされる。すなわち、本来的に電子の方が正孔よりもライムタイムや拡散距離が長いので、太陽電池セルをp-on-n-n型ではなくn-on-n-p型にすることによって、照射欠陥による影響を比較的小さくすることができる。

【0011】(A2) 太陽電池セルにおける半導体基板の厚さが薄くされる。すなわち、半導体基板の厚さが薄くされれば、それに含まれる照射欠陥の絶対数が少なくなるので、それらの欠陥に捕獲される少数キャリアの

数をも減少させることができる。

【0012】(A3) 太陽電池セルにおけるp-n接合が、半導体基板の前面から浅い位置に形成される。すなわち、薄くされた拡散層の内部で生成された少数キャリアの収集効率が高められる。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】しかし、図9または図10に示されているような高出力の太陽電池セルにおいて、上述のような耐放射線性を向上させる対策(A1)～(A3)を施しても、十分満足し得る耐放射線性が得られない。たとえば、表1において、耐放射線性の評価の目安となる1MeVの電子線が $1 \times 10^{15} e^-/cm^2$ 照射された後の太陽電池セルの出力特性が示されている。すなわち、図8に対応する従来型の太陽電池セル(a)では初期出力特性を100%として電子線照射後の最大出力Pmaxの保存率は括弧書きで示されているようにな9.5%であるが、図10に対応する太陽電池セル(b)においては電子線照射後の最大出力Pmaxの保存率は67.0%である。表1には示されていないが、図9に対応する太陽電池セルにおいても、これとほぼ同様の電子線照射後の最大出力Pmaxの保存率である。

【0014】このような先行技術における課題に鑑み、本発明は、耐放射線性が十分に改善された高出力の宇宙用Si太陽電池セルを提供することを目的としている。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明の1つの態様によれば、シリコン太陽電池セルは、p型シリコン基板と、その基板内において第1の正面側に形成されたn型拡散層と、基板内において第2正面側でアルミニウム(A1)のイオン注入によって形成された高ドーピング濃度のp'層とを含むことを特徴としている。このようなシリコン太陽電池セルにおいては、後で詳述するように、イオン注入によって形成されたp'層中のA1が酸素と容易に結合するので、このp'層によってp型シリコン基板内の酸素が有効にゲッタリングされて耐放射線性が向上する。

【0016】本発明のもう1つの態様によれば、シリコン太陽電池セルは、p型シリコン基板と、その基板内において第1の正面側に形成されたn型拡散層と、Si原

子より大きな原子半径を有するⅢⅢ族元素のイオン注入によって基板内の第2の主面側で少なくとも部分的に形成された高ドーピング濃度のp'層と、基板の第2主面上に形成されていて開口部を含む酸化膜と、その酸化膜の開口部を介してp'層と電気的に接続されている電極とを含むことを特徴としている。このような酸化膜を有するシリコン太陽電池セルにおいては、従来では、紫外線照射などによってn型拡散層などで発生したホットキャリアがSiと酸化膜との界面に到達してその界面に損傷を与えることに起因すると考えられるキャリアの再結合の増加という問題があった。しかし、本発明のこの態様によるシリコン太陽電池セルにおいては、後で詳述するように、p型基板領域からイオン注入によって形成されたp'型領域への境界近傍において、ドーピング濃度が急峻に変化しているとともに原子レベルの歪みが形成され、ホットキャリアは、そこを通過する際にそのエネルギーが著しく減少させられるので、界面に与えられる損傷が抑制され、その結果、キャリアの再結合が防止され、紫外線照射などによる太陽電池セルの出力低下を回避することができる。

【0017】本発明のさらに他の態様によれば、シリコン太陽電池セルはp型シリコン基板の背面の全域にわたってA1のイオン注入によってp'層が形成されている。したがって、A1による酸素のゲッタリングが基板背面の全域において行なわれ、太陽電池セルの耐放射線性が基板背面の全域にわたって改善されることになる。

【0018】本発明のさらに他の態様によれば、シリコン太陽電池セルの製造方法は、p型シリコン基板においてその第1の主面側にn型拡散層を形成し、p型基板の第2の主面を覆うように酸化膜を形成し、Si原子より大きな原子半径を有するⅢⅢ族元素を酸化膜を介してイオン注入することによってp型基板内において第2主面側に高ドーピング濃度のp'層を形成し、酸化膜に開口を形成し、そしてその開口を介してp'層と電気的に接続された電極を形成する工程を含んでいることを特徴としている。このシリコン太陽電池セルの製造方法においては、p'層の形成のためのイオンは酸化膜を形成した後にその酸化膜を通してp型基板内へ注入されるので、p型基板と酸化膜との間の界面はイオン注入前の比較的良好な状態を維持することができる。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の最も重要な特徴は、高効率の宇宙用Si太陽電池において、シリコン基板の背面側にA1などのⅢⅢ族元素をイオン注入することによって、次の2つの効果(B1)および(B2)を得ることにある。

【0020】(B1) A1などのⅢⅢ族元素によって、Si基板から酸素をゲッタリングすることができ、これによってシリコン太陽電池セルの耐放射線性を向上させることができる。

【0021】(B2) キャリアの効率的な収集のために設けられるp'領域とp型基板との界面近傍において、イオン注入によってドーピング濃度を急峻に変化させるとともに、原子レベルの歪みが形成される。この原子レベルの歪みはホットキャリアのエネルギーを著しく減少させるように作用するので、紫外線照射などによるシリコン太陽電池セルの出力低下を回避させることができる。

【0022】すなわち、本発明によれば、耐紫外線性や耐放射線性に優れた宇宙用Si太陽電池セルを提供することができる。

【0023】図1は、本発明の実施の形態の一例によるBSFR型の宇宙用Si太陽電池セルを概略的な断面図で示している。図1の太陽電池セルにおいては、p型Si基板1の受光面側である前面にn型拡散層2が形成され、基板1の背面にp'型層(BSF層)3aが形成されている。そして、p'型層3a上に背面酸化膜6が設けられ、n型拡散層2上に前面酸化膜7が設けられている。さらに、基板の前面側と背面側に、それぞれ前面電極4と背面電極5が形成されている。ここで、p'型層3aとp型Si基板1との界面8の近傍において、ドーピング濃度が急峻に変化させられている。さらに、p'型層3aとp型Si基板1との界面8の近傍およびp'型層3a内では、原子レベルの歪みが形成されている。このようなp'型層3aとp型Si基板1との界面8近傍における急峻なドーピング濃度変化と原子レベルの歪みは、後でさらに詳しく述べられるように、Siより大きな原子半径を有するイオン(たとえば、A1)をp型Si基板1内へイオン注入してp'型層3aを形成することによって実現され得る。なお、Siの原子半径は1.17Åであるのに対して、A1の原子半径は1.41Åである。

【0024】次に、図1の太陽電池セルにおいて耐放射線性が著しく改善される理由について説明する。

【0025】まず、放射線等の照射によって太陽電池セルの出力が低下する原因として、主に2つの理由が考えられる。すなわち、その1つは高エネルギー粒子である電子線等による太陽電池セルへの直接的影響であり、もう1つは光子である紫外線等によるセルへの間接的影響である。

【0026】太陽電池セルへの直接的影響とは、従来技術の説明でも述べられたように、太陽電池セルが電子線等で照射されることによって、セル母材の半導体結晶中に空格子点、空格子点と格子間不純物原子とが結合した複合中心、さらにはこれらの欠陥のクラスタ等が形成され、これらの格子欠陥がキャリアの再結合中心として働くために太陽電池出力を有効に取出せなくなることをいう。

【0027】また、紫外線による間接的影響としては、

で、P. E. Gruenbaum らによって述べられているように、太陽電池セルに比較的高いエネルギーを有する紫外線等が照射された場合に、シリコン基板内にホットキャリアが発生し、このホットキャリアが Si/SiO₂ 界面の結合に損傷を与えるという現象がある。そして、この Si/SiO₂ 界面の損傷部がキャリアの再結合中心となるので、SiO₂ 膜のパッシベーション効果が低下し、太陽電池セルの出力が低下する。

【0028】図6は、紫外線等による間接的影響を説明するためのエネルギーバンド構造図である。図6のエネルギーバンド構造は、図10の太陽電池セルにおいて半導体基板1と背面酸化膜6とが直接接触している位置における断面のバンド構造とホットキャリアの流れとを示している。符号E_cは伝導体の下端レベルを表わし、E_vは価電子体の上端レベルを表わし、そしてE_Fはフェルミレベルを表わしている。また、半導体基板1と背面酸化膜6との界面における“-”印は、界面準位を表わしている。一般に、Si/SiO₂ 界面には、空乏領域が形成される。図6に示されているようなバンド構造を有する太陽電池セルが紫外線(UV)の照射を受ければ、主に前面近傍でホットキャリア(電子eおよび空孔h)が発生する。これらのホットキャリアは、高いエネルギーを維持しつつSi基板1を通ってSi/SiO₂ 界面に達し、その界面の結合に損傷を与える。そして、この界面における損傷はキャリアの再結合中心として働く。すなわち、太陽光を吸収して発生した少数キャリアの電子がSi/SiO₂ 界面の再結合中心を介して多数キャリアの正孔と再結合する確率が増大することになり、光電変換によって生じてた少数キャリアを出力として太陽電池セルの外部へ有効に取出すことが困難となる。すなわち、背面パッシベーションの効果がホットキャリアによって損なわれることになる。

【0029】本発明者は、上述の高エネルギー粒子によるセルへの直接的影響と光子による間接的影響に着目し、電子線等のエネルギー粒子による出力低下を回避し得るとともに、紫外線等の光子によって発生させられたホットキャリアがSi/SiO₂ 界面に到達するまでにそのエネルギーを減少させることによって界面においてキャリアの再結合中心を形成させない太陽電池セルを実現すべく種々の検討を行ない、図1の構造を有するシリコン太陽電池セルに想到した。すなわち、基板1の背面側にSi原子より大きな原子半径を有するAl等のIII族元素をイオン注入することによって、以下の2つの効果を得て上述のセルへの直接的影響と間接的影響の問題を解決することができる。

【0030】それらの効果の1つとして、Al等のIII族元素のイオン注入によって形成されたp'層3aがSi基板1から酸素をゲッタリングすることによって、太陽電池セルの耐放射線性を改善することができる。この根拠として、たとえば Semiconductors and Semimetals

1s, vol.11, Solar Cells ; Academic Press, pp. 154-157 に、Si基板中の酸素が照射欠陥に関与し、酸素含有量が少なければ太陽電池セルの耐放射線性に優れることを示す記載が存在している。そこで、本発明者は、Alが酸素と結合しやすいことを利用するためにSi基板1内にAlを高濃度ドープさせることにより、Si基板1中の酸素が有効にゲッタリングされて太陽電池セルの耐放射線性が改善されるであろうと推定した。実際に、

【0031】図8の太陽電池セルと同様の構造ではあるがp'層3がAl-Si合金層からなるセルを作製して実験したところ、表1中の(c)に示すように耐放射線性の評価の目安となる1MeVの電子線を $1 \times 10^{15} \text{ e/cm}^2$ 照射した後の最大出力P_{max}の保存率として73.3%という値を得た。これは、従来の太陽電池セルにおける最大出力P_{max}の保存率が67.0%~69.5%であることから明らかのように、耐放射線性が向上したことを示している。

【0032】ここで、太陽電池セル(a)は高温(約1000°C)の炉の中でボロンを含むガス雰囲気中でp型Si基板1内へボロンを拡散させることによってp'層3が形成されるのに対して、この太陽電池セル(c)ではAlの粉末を含んだペーストをSi基板1に塗布して約400°Cの炉の中で短時間焼成することによって厚いSi-Al合金層からなるp'層3が形成される。この結果、太陽電池セル(c)においては太陽光吸収率α_cがセル(a)および(b)に比べて上昇し、セル温度が高くなるという問題を生じる。したがって、動作温度における太陽電池セル(c)の最大出力P_{max}は75.1mWである、セル(a)および(b)に比べて劣っている。他方、本発明の実施の形態の一例による図1の太陽電池セルにおいては、Al原子がイオン注入されるので、表1中のセル(c)におけるような分厚いSi-Al合金層からなるp'層3が形成されることはない、セルの温度上昇の問題も生じない。

【0033】イオン注入によるもう1つの効果は、前にも述べたようにキャリアの効率的な収集のために設けられるp'層3aとp型基板1との界面8近傍において、p型基板1からp'層3にかけてドーピング濃度が急峻に変化する構造にされるとともに、原子レベルの歪みが形成され得ることにある。これによって、紫外線照射などによってn型拡散層2などで発生したホットキャリアは、p型基板1からp'層3aへの界面8近傍を通過する際にエネルギーを失う。すなわち、p'層3aと酸化膜6との界面9がホットキャリアから保護されることになる。その結果、界面9中の損傷部でキャリアの再結合が生じるという問題が解消され、紫外線照射等による出力低下を回避することができる。

【0034】図7は、このイオン注入の効果を説明するための、図1の太陽電池セルにおけるエネルギーバンド構造とホットキャリアの流れとを示した図である。図7は

図6に類似しているが、図7のエネルギーバンド構造においてはイオン注入によって形成されたp'層3aのバンド構造が含まれている。図7において、n型Si基板1とp'層3aとの界面8は“+”印で表わされている。

【0034】なお、図6と図7の説明文において、ホットキャリアの振る舞いと本発明の効果をわかりやすく説明するために、紫外線(UV)によって生成されたホットキャリア(電子e、正孔h)自身がSiと酸化膜との界面において損傷を与えるがごとき表現を行なった。しかし、実際には太陽電池セルが動作しているときにはSi基板内に多数の電子eと正孔hが存在しているので、必ずしも発光したホットキャリアそれ自身が損傷を与えるのではなくてホットキャリアからエネルギーを受取った同種の別のキャリアが損傷を与えることが生じ得ることを付け加えておく。

【0035】なお、図1の太陽電池セルは本発明の実施の形態の一例にすぎず、本発明は他の種々の太陽電池セルにも適用し得ることは言うまでもない。たとえば、図2に示されているように、図1の太陽電池セルの受光面側にテクスチャー構造が導入されてもよい。次に、本発明による図2の太陽電池セルの製造方法について、その実施の形態の一例を図4および図5を参照して工程順に説明する。

【0036】まず、図4(A)に示されているように、p型シリコン基板1($1 \times 10^{15} / \text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ のキャリア濃度と $1 \sim 3 \Omega \text{cm}$ の抵抗率を有する)を所定の厚さ(約 $50 \sim 200 \mu\text{m}$)になるようにエッティングする。

【0037】図4(B)においては、基板1の前面に無反射表面形状10が形成される。この形状10は、たとえば基板1の表面にCVDによって堆積されたSiO₂膜を周知のフォトリソグラフ法で加工して、そしてアルカリ系のエッチャントでエッティング加工することによって実現され得る。

【0038】図4(C)においては、基板1の前面からV族不純物(リン等)を熱拡散させることによってn層2が形成される。この場合、基板1の背面は、たとえば乾燥酸素中における熱酸化によって形成された厚い酸化膜6によって保護される。

【0039】図4(D)においては、Siより大きな原子半径を有するIII族不純物(ここではAl)が酸化膜6を通して基板1の背面側にイオン注入される。このイオン注入が本発明における最も重要な特徴である。このとき、p'層3aの厚さは $1 \sim \text{数} \mu\text{m}$ 程度にされ、そこにおけるキャリア濃度は $1 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ 以上にされる。このようにSiより大きな原子半径を有するIII族不純物を基板1の背面側にイオン注入することによって、p'層3aとp型基板1との界面8近傍においてドーピング濃度が急峻に変化するとともに原子レベルの歪みが形成される。紫外線照射等によりn型拡散層2内

等でホットキャリアが発生しても、そのホットキャリアは界面8近傍を通過する際にエネルギーを失うので、酸化膜6とp'層3aとの間の界面9における結合がホットキャリアによって損傷を受けることがなく、太陽電池セルの出力低下を回避することができる。

【0040】また、p型基板1内へのAl原子のイオン注入は酸化膜6が形成された後にその酸化膜6を通して行なわれるので、p型基板1と酸化膜6との界面9はイオン注入前の比較的良好な状態を維持することができる。すなわち、イオン注入は酸化膜6の形成前に行なうことでも可能であるが、その場合には高い不純物濃度を有するp'層3a上に酸化膜6が形成されることになる。一般に、酸化膜を形成しようとする基板は不純物濃度が低いほど、界面準位が少ない良好な界面特性を有する酸化膜6の形成が期待できるが、高い不純物濃度を有するp'層3a上に酸化膜を形成する場合には、理想的な酸化膜6の形成が困難となる。したがって、図4(D)に示されているように、p型基板1上に酸化膜6が形成された後にAlをイオン注入することが好ましい。

【0041】なお、上述のようなイオン注入法を用いる場合には、従来の熱拡散法を用いる場合のようにp'層3における高いキャリア濃度(たとえば、 $5 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{16} / \text{cm}^3$)を必要としない。なぜならば、図4(D)の工程ではキャリアの再結合準位として働く界面準位が少ないSi/SiO₂界面9が形成されるので、十分な背面パッシベーション効果が期待でき、キャリア濃度を従来の場合ほどに高める必要がないからである。なお、図4(D)に示されているようなイオン注入によってもセルの背面にイオン照射損傷が生じ得るので、次の工程においてこの損傷の回復が行なわれる。

【0042】すなわち、図5(A)に示されているように、たとえば 600°C で数分間のRTA(ラピッド・サーマル・アニール)法によってイオン注入による損傷の回復が行なわれる。ここで、この程度の熱処理が行なわっても、p型基板1とn型層2との間のpn接合や基板1とp'層3aとの界面8には影響が生じない。このRTA法と同時に所定濃度の乾燥酸素を炉内に導入することによって、同一ステップで前面酸化膜7を形成することができる。この前面酸化膜7の厚さは、たとえば $100 \sim 200 \text{ \AA}$ にされる。

【0043】図5(B)においては、周知のフォトリソグラフ法を用いて、前面酸化膜7と背面酸化膜6のそれぞれの所定の位置に開口11と12が形成される。これらのエッティングは、ウエットエッティング、ドライエッティングのいずれをも用いることができる。

【0044】図5(C)においては、周知のフォトリソグラフィ法を用いて前面電極4が形成される。

【0045】そして、図5(D)において、背面酸化膜6および開口12を覆うように背面電極5が形成される。

【0046】この後に、図示されていないが、基板の前面側に反射防止膜を形成した後に熱処理が加えられ、そして所定の寸法に切り出されることによってペア・セル（裸のセル）が完成する。このペア・セルの受光面側に樹脂を介してカバーガラスを貼りつけることによって、カバーガラス付き太陽電池セルが得られる。

【0047】なお、以上の説明ではA1原子がイオン注入されたが、III族元素の他のイオン、たとえばGa (Siの原子半径の1.17 Åより大きな1.25 Åの原子半径を有する) 等を用いることもできる。

【0048】図3は、本発明の実施の形態によるさらに他の例の太陽電池セルを示している。図3の太陽電池セルは図1におけるような酸化膜6および7を含んでおらず、見かけ上は図5の従来のものに類似している。すなわち、図3の太陽電池セルにおいてはSi/SiO₂界面がホットキャリアによって損傷されるという前述の問題(B2)を生じることはないが、放射線照射によって出力劣化が生じるという前述の問題(B1)は存在する。したがって、図3の太陽電池セルにおいても、酸素と結合力の大きいA1等をイオン注入してp'層3aを形成することによって、耐放射線性の改善を図ることができる。なお、図3の実施の形態においてもイオン注入によって打込まれる原子としてA1が用いられたが、Si原子よりも大きな原子半径を有しかつ酸素との結合性が比較的高いIII族元素のたとえばGaを使用することもできる。

【0049】表1中の(d)は発明者が最近試作した図1の太陽電池セルの特性を表わしている。表1からわかるように、この太陽電池セル(d)の初期最大出力P_{max}は従来の高効率セル(b)と同等であり、電子線照射後の保存率はA1ペーストを利用したセル(c)と比べても優れたものとなっている。また、太陽電池セル(d)においてはセル(c)における場合のように厚いSi-A1合金層3が形成されないので、太陽吸収率α_sをセル(c)に比べて下げることができ、電子線照射後の動作温度における最大出力P_{max}・T_{max}を向上させることができる。さらに、紫外線照射の影響については、太陽電池セル(d)においては700sun・hours (1sunは通常の太陽光の強度を表わす)の経過後の段階で出力特性の劣化がみられず、本発明の優れた効果が確認されている。

【0050】

【発明の効果】以上のように、本発明の1つの態様によれば、p型シリコン基板の背面側に形成されるp'層はA1のイオン注入によって形成される。したがって、A1は酸素と容易に結合するので、このp'層によってp型基板内の酸素が有効にゲッタリングされて、シリコン太陽電池セルの耐放射線性が改善される。

【0051】本発明の他の態様によれば、Si原子より大きな原子半径を有するIII族元素のイオン注入によ

って形成されたp'層とp型基板との界面近傍においてドーピング濃度が急峻に変化するとともに原子レベルの歪みが形成される。したがって、紫外線照射等によってn型拡散層内等で発生したホットキャリアはこのp'層とp型基板との界面を通過する際にエネルギーを失い、p'層と酸化膜との界面がホットキャリアから保護されることになる。その結果、従来のp'領域と酸化膜との界面におけるホットキャリアによる損傷部で生じていたキャリアの再結合が防止され、シリコン太陽電池セルにおける紫外線照射等による出力低下が回避される。

【0052】本発明のさらに他の態様によれば、p'層がp型シリコン基板の背面の全領域に形成されているので、A1による酸素のゲッタリングが基板背面の全域にわたって行なわれ、シリコン太陽電池セルの耐放射線性が十分に改善される。さらに、基板の背面全域がホットキャリアから保護されることになるので、太陽電池セルにおける紫外線照射等による出力低下を十分に回避することができる。

【0053】本発明のさらに他の態様によれば、p'型シリコン基板の背面に酸化膜を形成した後にその酸化膜を通してイオン注入することによってp'層が形成されるので、基板と酸化膜との間の界面はイオン注入前の比較的良好な状態を維持することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態の一例によるシリコン太陽電池セルを示す概略的な断面図である。

【図2】本発明の実施の形態の他の例による太陽電池セルを示す断面図である。

【図3】本発明の実施の形態におけるさらに他の例による太陽電池セルを示す断面図である。

【図4】図2の太陽電池セルの製造工程を説明するための概略的な断面図である。

【図5】図4に続く製造工程を示す断面図である。

【図6】図9の太陽電池セルにおいて背面酸化膜が存在する位置における断面に沿ったエネルギーバンド構造を示す図である。

【図7】図1の太陽電池セルの断面に沿ったエネルギーバンド構造を示す図である。

【図8】従来の太陽電池セルの一例を示す概略的な断面図である。

【図9】従来の太陽電池セルの他の例を示す断面図である。

【図10】従来の太陽電池セルのさらに他の例を示す断面図である。

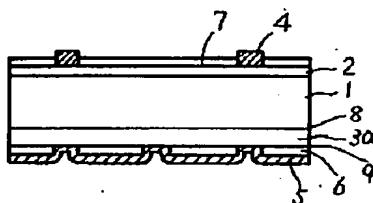
【符号の説明】

- 1 p型半導体基板
- 2 n型拡散層
- 3 拡散によって形成されたp'層
- 3a イオン注入によって形成されたp'層
- 4 前面電極

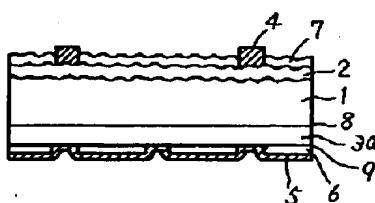
5 背面電極
6 背面酸化膜
7 前面酸化膜

8 p型基板とp'層との界面
9 p'層と背面酸化膜との界面
11, 12 開口

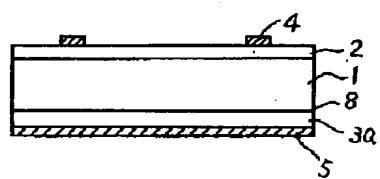
【図 1】



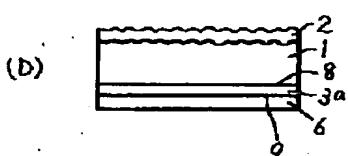
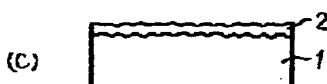
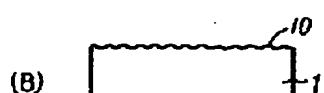
【図 2】



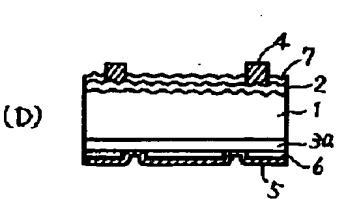
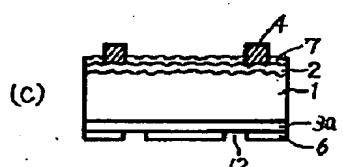
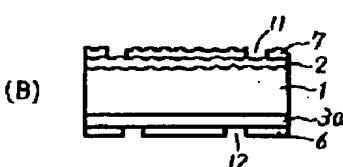
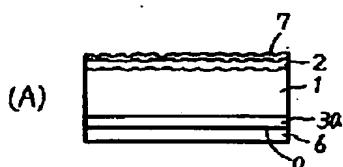
【図 3】



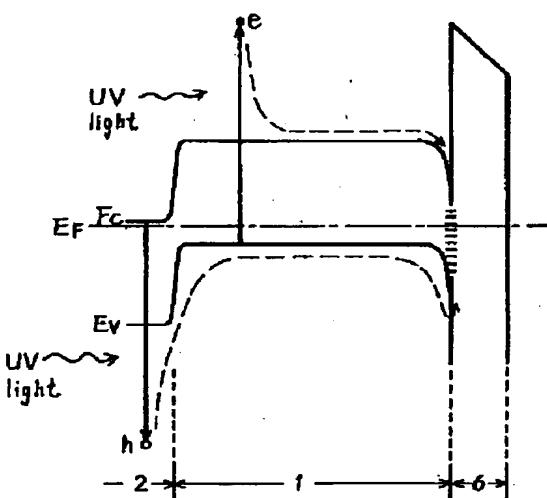
【図 4】



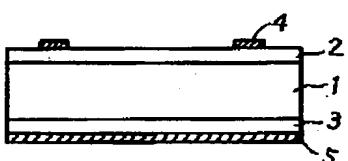
【図 5】



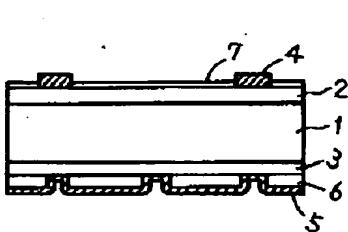
【図 6】



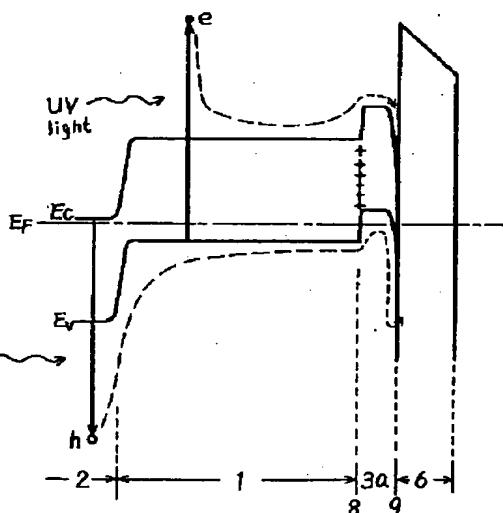
【図 8】



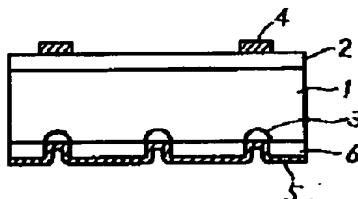
【図 9】



【図 7】



【図10】



【手続補正書】

【提出日】平成8年1月31日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正内容】

【0048】図3は、本発明の実施の形態によるさらに他の例の太陽電池セルを示している。図3の太陽電池セルは図1におけるような酸化膜6および7を含んでおらず、見かけ上は図8の従来のものに類似している。すなわち、図3の太陽電池セルにおいてはSi/SiO₂界

面がホットキャリアによって損傷されるという前述の問題(B2)を生じることはないが、放射線照射によって出力劣化が生じるという前述の問題(B1)は存在する。したがって、図3の太陽電池セルにおいても、酸素と結合力の大きいA1等をイオン注入してp⁺層3aを形成することによって、耐放射線性の改善を図ることができる。なお、図3の実施の形態においてもイオン注入によって打込まれる原子としてA1が用いられたが、Si原子よりも大きな原子半径を有しかつ酸素との結合性が比較的高いIII族元素のたとえばGaを使用することもできる。

【手続補正書】

【提出日】平成8年2月1日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】次に、宇宙用Si太陽電池セルの耐放射線性について説明する。宇宙用太陽電池セルは、一般に、宇宙環境において高エネルギーを有する高密度の電子線、陽子線、中性子線、 α 粒子線、X線、紫外線等の照射を受け、太陽電池セルの半導体基板結晶中に空格子点、空格子点と格子間不純物原子が結合した複合中心、およびこれらの欠陥のクラスタ等が形成される。これらの照射欠陥は、電気的にはキャリアの再結合中心として働き、少数キャリアのライフタイムや拡散距離を短くし、太陽電池セルの性能を劣化させるように作用する。このような照射欠陥による作用を抑制するために、宇宙用Si太陽電池セルには、従来から以下のような対策(A1)～

(A3)が施されている。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正内容】

【0034】なお、図6と図7の説明文において、ホットキャリアの振る舞いと本発明の効果をわかりやすく説明するために、紫外線(UV)によって生成されたホットキャリア(電子e、正孔h)自身がSiと酸化膜との界面において損傷を与えるがごとき表現を行なった。しかし、実際には太陽電池セルが動作しているときにはSi基板内に多数の電子eと正孔hが存在しているので、必ずしも発生したホットキャリアそれ自身が損傷を与えるのではなくてホットキャリアからエネルギーを受取った同種の別のキャリアが損傷を与えることが生じ得ることを付け加えておく。

【手続補正書】

【提出日】平成 8 年 2 月 6 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】(A1) 太陽電池セルがn-o-n-p型にされる。すなわち、本来的に電子の方が正孔よりもライフタイムや拡散距離が長いので、太陽電池セルをp-o-n-n型ではなくてn-o-n-p型にすることによって、照射欠陥による影響を比較的小さくすることができる。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】図6は、紫外線等による間接的影響を説明するためのエネルギーバンド構造図である。図6のエネルギーバンド構造は、図10の太陽電池セルにおいて半導体基板1と背面酸化膜6とが直接接觸している位置における

断面のバンド構造とホットキャリアの流れとを示している。符号E_cは伝導帯の下端レベルを表わし、E_vは価電子帯の上端レベルを表わし、そしてE_Fはフェルミレベルを表わしている。また、半導体基板1と背面酸化膜6との界面における“-”印は、界面準位を表わしている。一般に、Si/SiO₂界面には、空乏領域が形成される。図6に示されているようなバンド構造を有する太陽電池セルが紫外線(UV)の照射を受ければ、主に前面近傍でホットキャリア(電子eおよび空孔h)が発生する。これらのホットキャリアは、高いエネルギーを維持しつつSi基板1を通ってSi/SiO₂界面に達し、その界面の結合に損傷を与える。そして、この界面における損傷はキャリアの再結合中心として働く。すなわち、太陽光を吸収して発生した少数キャリアの電子がSi/SiO₂界面の再結合中心を介して多数キャリアの正孔と再結合する確率が増大することになり、光電変換によって生じてた少数キャリアを出力として太陽電池セルの外部へ有効に取出すことが困難となる。すなわち、背面バッシベーションの効果がホットキャリアによって損なわれることになる。